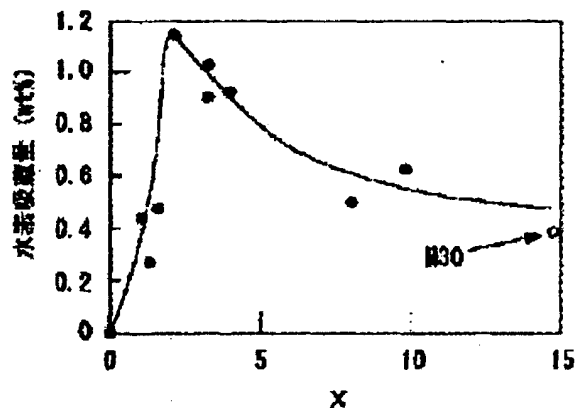


**HYDROGEN GAS OCCLUDING SUBSTANCE****Publication number:** JP2002028483**Publication date:** 2002-01-29**Inventor:** SUZUKI NOBUAKI; KOJIMA YOSHITSUGU; TOWATA SHINICHI**Applicant:** TOYOTA CENTRAL RES & DEV**Classification:****- international:** C01B3/00; B01J20/20; C01B31/02; C01B31/04; C01B31/08; C01B3/00; C01B3/00; B01J20/20; C01B31/00; C01B3/00; (IPC1-7): C01B3/00; B01J20/20; C01B31/02; C01B31/04; C01B31/08**- european:****Application number:** JP20000212104 20000713**Priority number(s):** JP20000212104 20000713

Report a data error here

**Abstract of JP2002028483**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a hydrogen gas occluding substance which has a large quantity of hydrogen occlusion and enables easily storing hydrogen gas near room temperature. **SOLUTION:** This hydrogen gas occluding substance comprises a reaction product of alkali metal and carbon material. When the carbon material is amorphous, the molar ratio of amorphous carbon to alkali metal is preferably  $\geq 1.3$  and  $\leq 26$ . Further, when the carbon material is graphite, the mole ratio of the graphite to alkali metal is preferably  $\geq 2.7$  and  $< 8$ .

Data supplied from the *esp@comet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-28483

(P2002-28483A)

(43) 公開日 平成14年1月29日 (2002.1.29)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	チーコード <sup>*</sup> (参考)
B 0 1 J 20/20		B 0 1 J 20/20	C 4 G 0 4 0
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 Z 4 G 0 4 6
31/04	1 0 1	31/04	1 0 1 Z 4 G 0 6 6
31/08		31/08	Z
// C 0 1 B 3/00		3/00	B
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-212104 (P2000-212104)

(22) 出願日 平成12年7月13日 (2000.7.13)

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長瀬字横道41番  
地の1

(72) 発明者 鈴木 伸明

愛知県愛知郡長久手町大字長瀬字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 小島 由雄

愛知県愛知郡長久手町大字長瀬字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 100095669

弁理士 上野 登

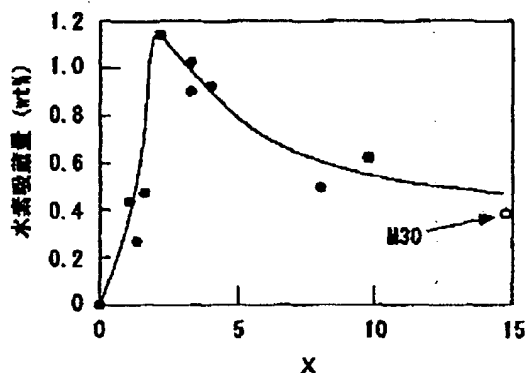
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素ガス吸蔵物質

(57) 【要約】

【課題】 水素吸蔵量が多く、しかも、室温付近で水素を容易に貯蔵し得る水素ガス吸蔵物質を提供すること。

【解決手段】 本発明に係る水素ガス吸蔵物質は、アルカリ金属と炭素材料の反応物からなる。炭素材料が非晶質炭素である場合には、アルカリ金属に対する非晶質炭素のモル比は、1.3以上2.6以下が好ましい。また、炭素材料が黒鉛である場合には、アルカリ金属に対する黒鉛のモル比は、2.7以上8未満が好ましい。



(2)

特開2002-28483

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 非晶質炭素とアルカリ金属との反応物からなり、

前記アルカリ金属に対する前記非晶質炭素のモル比が、1.3以上2.6以下であることを特徴とする水素ガス吸蔵物質。

【請求項2】 前記非晶質炭素は、高分子化合物、天然高分子及び石油もしくは石炭から得られる生コークスより選ばれる1種もしくは2種以上の材料を500℃以上の温度で熱処理することにより得られたもの、活性炭、又はカーボンファイバーのいずれか1以上である請求項1に記載の水素ガス吸蔵物質。

【請求項3】 黒鉛とアルカリ金属との反応物からなり、

前記アルカリ金属に対する前記黒鉛のモル比が、2.7以上8未満であることを特徴とする水素ガス吸蔵物質。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水素ガス吸蔵物質に関し、更に詳しくは、非晶質炭素、黒鉛などの炭素材料とアルカリ金属との反応物からなる水素ガス吸蔵物質に関する。

【0002】

【従来の技術】黒鉛結晶は、多種類の原子、分子、イオンなどの化学種（インターカラント）を層間に取り込み、層間化合物を作ることが知られている。黒鉛層間化合物は、使用するインターカラント又は合成条件によって、黒鉛層に対するインターカラント層の周期性（ステージ構造）と、インターカラント層内の構造が大きく変化し、外観、性質の全く異なる化合物が得られるという特徴がある。

【0003】特に、アルカリ金属をインターカラントとして取り込んだ黒鉛層間化合物は、特定の条件下で水素と反応させると、アルカリ金属-黒鉛-水素の三元層間化合物を生成し、生成した三元層間化合物を所定の温度に加熱すると、水素を放出して元のアルカリ金属-黒鉛層間化合物に戻るという性質を示す。そのため、アルカリ金属-黒鉛層間化合物は、水素ガス貯蔵手段、あるいは、水素ガス濃縮手段への応用が期待されているものである。

【0004】水素ガス吸蔵作用を示すアルカリ金属-黒鉛層間化合物としては、 $KC_{24}$ 、 $RbC_{24}$ 、 $KC_{24}$ 、 $RbC_{24}$ 、 $CsC_{24}$ 、等が知られている。これらの内、 $KC_{24}$ 及び $RbC_{24}$ は、室温付近で水素を吸蔵する高温型の化合物であり、水素を吸蔵することによって、それぞれ、 $KC_{24}H_2$ 、及び $RbC_{24}H_2$ の組成で表される三元層間化合物を形成する。一方、 $KC_{24}$ 、 $RbC_{24}$ 、及び $CsC_{24}$ は、液体窒素温度付近で水素を吸蔵する低温型の化合物であり、水素を物理吸蔵することによって、それぞれ、 $KC_{24}H_2$ 、 $RbC_{24}H_2$ 、及び $CsC_{24}H_2$ の組成で表される三元層間化合物を形成する。

2

、 $H_2$ 、及び $CsC_{24}H_2$ の組成で表される三元層間化合物を形成する。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 $KC_{24}$ 、及び $RbC_{24}$ に代表される高温型のアルカリ金属-黒鉛層間化合物は、水素の吸蔵を室温近傍で行うことができるので、取り扱いが容易であるという利点がある。しかしながら、 $KC_{24}$ 、及び $RbC_{24}$ の水素吸蔵量（三元層間化合物の重量に対する吸蔵水素の重量の割合）は、それぞれ、0.50 wt%及び0.028 wt%であり、 $LaNi_5$ に代表される水素吸蔵合金に比して、水素吸蔵量が少ないという問題がある。

【0006】これに対し、 $KC_{24}$ 、 $RbC_{24}$ 、及び $CsC_{24}$ に代表される低温型のアルカリ金属-黒鉛層間化合物は、高温型のアルカリ金属-黒鉛層間化合物に比して水素吸蔵量が多いという利点がある。特に、 $KC_{24}$ の水素吸蔵量は、水素吸蔵合金とほぼ同等の値を持つ。しかしながら、低温型のアルカリ金属-黒鉛層間化合物は、水素の吸蔵を液体窒素温度付近で行わなければならないので、実用性に乏しいという欠点がある。

【0007】本発明が解決しようとする課題は、水素吸蔵量が多く、しかも、室温付近で水素を容易に貯蔵し得る水素ガス吸蔵物質を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために本発明に係る水素ガス吸蔵物質は、非晶質炭素とアルカリ金属との反応物からなり、前記アルカリ金属に対する前記非晶質炭素のモル比が、1.3以上2.6以下であることを要旨とするものである。

【0009】非晶質炭素とアルカリ金属とを反応させると、アルカリ金属の少なくとも一部が非晶質炭素にドーブされた反応物が得られる。これを室温において水素と接触させると、水素ガスは、非晶質炭素の表面だけでなく、非晶質炭素を構成する結晶子の隙間や結晶子の層間にも吸蔵される。そのため、非晶質炭素単独の場合に比して、水素吸蔵量が増加する。

【0010】また、本発明に係る2番目の水素ガス吸蔵物質は、黒鉛とアルカリ金属との反応物からなり、前記アルカリ金属に対する前記黒鉛のモル比が、2.7以上8未満であることを要旨とするものである。

【0011】アルカリ金属に対する黒鉛のモル比が2.7以上8未満となるように黒鉛とアルカリ金属とを反応させると、高温型のアルカリ金属-黒鉛層間化合物と過剰のアルカリ金属からなる混合物が得られる。これを室温において水素と接触させると、水素ガスは、過剰のアルカリ金属と共に黒鉛の層間に入り込み、三元層間化合物を形成する。そのため、従来知られている高温型のアルカリ金属-黒鉛層間化合物に比して、水素吸蔵量が増加する。

【0012】

50

(3)

特開2002-28483

3

【発明の実施の形態】以下、本発明の一実施の形態について詳細に説明する。本発明に係る水素ガス吸蔵物質は、炭素材料とアルカリ金属との反応物からなり、その組成は、組成式 $MC_x$ で表すことができる。但し、組成式中、「M」及び「C」は、それぞれアルカリ金属及び炭素材料を表し、「x」は、アルカリ金属Mに対する炭素材料Cのモル比を表す。

【0013】ここで、アルカリ金属Mは、特に限定されるものではないが、Li、Na、K、Rb、及びCsから選ばれる1種又は2種以上の元素が好ましい。また、これらのアルカリ金属Mは、そのすべてが炭素材料と反応している必要はなく、少なくとも一部が炭素材料と反応していれば良い。

【0014】炭素材料Cには、非晶質炭素又は黒鉛のいずれを用いても良く、特に限定されるものではない。但し、炭素材料Cとして非晶質炭素を用いる場合には、モル比xは、1.3以上2.8以下が好ましい。炭素材料Cが非晶質炭素である場合において、モル比xが1.3未満になると、水素吸蔵に寄与しないアルカリ金属の割合が増加し、水素吸蔵量を低下させるので好ましくない。また、モル比xが2.6を超えると、高い水素吸蔵能を示すアルカリ金属と非晶質炭素の反応物の割合が少なくなり、水素吸蔵量を低下させるので好ましくない。

【0015】また、非晶質炭素としては、具体的には、高分子化合物、天然高分子、及び、石油又は石炭から得られるコークスより選ばれる1種又は2種以上の材料を500℃以上の温度で熱処理することにより得られたものを用いるのが好ましい。この場合、熱処理は、不活性雰囲気下で行うのが好ましい。また、非晶質炭素には、活性炭、カーボンファイバー等を用いても良い。さらに、非晶質炭素は、これらの材料を単独で用いても良く、あるいは、これらの内の2種以上を組み合わせ用いても良い。

【0016】一方、炭素材料Cとして黒鉛を用いる場合には、モル比xは、2.7以上8未満が好ましい。モル比xが2.7未満になると、水素吸蔵に寄与しないアルカリ金属の割合が増加し、水素吸蔵量を低下させるので好ましくない。また、モル比xが8以上になると、水素吸蔵作用を示す高温型のアルカリ金属-黒鉛層間化合物の割合が少なくなり、水素吸蔵量が低下するので好ましくない。

【0017】次に、本発明に係る水素ガス吸蔵物質の作用について説明する。本発明に係る水素ガス吸蔵物質は、アルカリ金属と炭素材料との反応物からなるものであるが、従来知られている高温型のアルカリ金属-黒鉛層間化合物よりも高い水素吸蔵能を示す。

【0018】例えば、活性炭に代表される非晶質炭素自体は、本来、室温近傍において水素ガスを吸着させる作用を有している。この場合、水素ガスは、主に非晶質炭素の表面又は表面に形成された細孔内に吸着される。し

4

かしながら、この非晶質炭素とアルカリ金属とを反応させて得られる反応物は、非晶質炭素単独の場合に比して水素吸蔵量が大幅に増加する。

【0019】これは、反応によってアルカリ金属の少なくとも一部が非晶質炭素にドーブされるが、ドーブされたアルカリ金属が水素吸蔵の際の触媒として作用し、水素ガスが、非晶質炭素の表面のみならず、非晶質炭素の結晶子の隙間、あるいは結晶子の層間にも吸蔵されるためと考えられる。

10 【0020】また、室温近傍において水素を吸蔵する作用を示すアルカリ金属-黒鉛層間化合物としては、組成式 $MC_x$ で表される高温型の黒鉛層間化合物が知られている。従って、炭素材料として黒鉛を用いる場合において、アルカリ金属に対する黒鉛のモル比が2.7以上8未満となるように、黒鉛とアルカリ金属とを反応させると、従来知られている高温型の黒鉛層間化合物と過剰のアルカリ金属からなる混合物が得られる。

20 【0021】しかしながら、このような反応物と水素とを反応させると、その水素吸蔵量は、反応物中に含まれる高温型黒鉛層間化合物の量から予想される水素吸蔵量よりも多くなる。これは、高温型黒鉛層間化合物と過剰のアルカリ金属からなる混合物と水素とを接触させると、過剰のアルカリ金属が水素と共に黒鉛の層間に取り込まれ、新規な組成を有するアルカリ金属-黒鉛-水素の三元黒鉛層間化合物が生成するためと考えられる。

30 【0022】次に、本発明に係る水素ガス吸蔵物質の製造方法について説明する。本発明に係る水素ガス吸蔵物質は、種々の方法により製造することができる。例えば、アルカリ金属と炭素材料とを混合し、これを適当な密閉容器に真空封入した後、所定温度に所定時間加熱する方法により製造することができる。また、例えば、アルカリ金属粉末と炭素材料とをボールミルに入れ、強制攪拌するメカニカルアロイング法によっても製造することができる。

【0023】

【実施例】（実施例1）炭素材料及びアルカリ金属として、それぞれ、活性炭（M30、大阪ガスケミカル（株）製）及びKを用い、Kに対する活性炭のモル比xが、それぞれ、0.109、1.33、1.63、2.17、3.26、4.8、及び9.77となるように秤量し、これらを、それぞれアルゴン置換ドライボックス（露点：-80℃）中で混合した。

【0024】次に、これらをそれぞれステンレス製のサンプルセル管（（株）鈴木商館製、外径8.35mm）に入れ、サンプルセル管の端にジョイントを取り付けて封入した後、アルゴン置換ドライボックスから取り出した。同様に、活性炭のみを封入したサンプルセル管も用意した。

【0025】次に、ジョイントを介して、サンプルセル管を自動PTC特性測定装置（（株）鈴木商館製）に接

(4)

特開2002-28483

5

続し、サンプルセル管内部を0.13 Paまで真空引きした後、ジョイントを取り外した。その後、サンプルセル管を電気炉中に300℃で22時間放置し、Kと活性炭の反応物を得た。

【0026】得られた反応物について、それぞれ、X線回折測定を行った。その結果、 $x < 8$ である場合、反応物は、Kと、Kがドーブされた活性炭の混合物であることがわかった。また、 $x \geq 8$ である場合、反応物は、Kがドーブされた活性炭のみからなることがわかった。X線回折パターンにおいて、活性炭特有の小角散乱は見られなかったことから、Kは、活性炭表面の細孔内に充填されているものと考えられる。

【0027】次に、反応物が封入されたサンプルセル管を自動PTC特性測定装置に取り付け、室温において水素圧4.95 MPaの条件下で水素を吸蔵させた。水素を吸蔵させた反応物（以下、これを「水素吸蔵物」という。）のモル比 $x$ と、水素吸蔵量との関係を図1に示す。なお、図1には、活性炭（M30）の水素吸蔵量も併せて示した。図1より、モル比 $x$ が、 $1.3 \leq x \leq 2.8$ の範囲内において、水素吸蔵物の水素吸蔵量が、従来から知られているKC<sub>8</sub>H<sub>2</sub>より多くなっていることがわかる。

【0028】また、得られた水素吸蔵物について、それぞれ、X線回折測定を行った。その結果、Kを過剰に加えた $x < 8$ の領域であっても、KH等のピークは観察されず、水素吸蔵物に起因するブロードな回折ピークのみが観察された。また、不活性ガス搬送加熱-熱伝導法により水素放出のピークを測定したところ、KHは540℃であるのに対し、本実施例で得られた水素吸蔵物は、400℃と900℃であった。

【0029】以上の結果は、過剰のKを含む反応物と水素ガスとを接触させると、過剰のKが水素と共に活性炭の内部（例えば、結晶子の隙間、結晶子の層間など。）に入り込むことを示していると考えられる。

【0030】（実施例2）炭素材料及びアルカリ金属として、それぞれ、黒鉛化炭素（MCMB25-28）及びKを用い、Kに対する黒鉛化炭素のモル比 $x$ が、それぞれ、0.1、0.9、2.17、3.26、4.5、4.3、7.89、8.13、0.2、及び $\infty$ （すなわち、黒鉛化炭素のみ。）となるように秤量した以外は、実施例1と同手順に従い、Kと黒鉛化炭素の反応物を得た。

【0031】得られた反応物について、X線回折測定を行った。その結果、 $x < 8$ である場合、反応物は、Kと、高温型の黒鉛層間化合物KC<sub>8</sub>との混合物であることがわかった。一方、 $x \geq 8$ の場合、黒鉛層間化合物KC<sub>8</sub>と、黒鉛化炭素の混合物であることがわかった。さらに、 $x < 8$ である反応物について示差熱走査分析を行ったところ、60℃付近にカリウムの融解に対応する発熱ピークが観察された。

【0032】次に、反応物が封入されたサンプルセル管

6

を自動PTC特性測定装置に取り付け、室温において水素圧4.95 MPaの条件下で水素を吸蔵させた。得られた水素吸蔵物のモル比 $x$ と、水素吸蔵量との関係を図2に示す。なお、図2には、黒鉛化炭素（MCMB25-28）の水素吸蔵量も併せて示した。図2より、モル比 $x$ が、 $2.7 \leq x < 8$ の範囲内において、水素吸蔵物の水素吸蔵量が、従来から知られているKC<sub>8</sub>H<sub>2</sub>より多くなっていることがわかる。

【0033】また、得られた水素吸蔵物について、Cu K $\alpha$ 線によるX線回折測定を行った。その結果、 $x < 8$ の領域においてもKH等のピークは観察されなかったが、鋭い回折線が $2\theta = 22^\circ$ 、 $32^\circ$ 付近に現れた。また、得られた水素吸蔵物について示差熱走査分析を行ったところ、 $x < 8$ の領域でも、Kの融解に伴う発熱ピークは観察されなかった。さらに、不活性ガス搬送加熱-熱伝導法による水素放出のピークは、KHが540℃であるのに対し、本実施例で得られた水素吸蔵物は、400℃と900℃であった。

【0034】以上の結果は、過剰のKと、黒鉛層間化合物KC<sub>8</sub>との混合物からなる反応物を水素と接触させると、過剰なKが水素と共に黒鉛の層間に取り込まれ、三元層間化合物を形成することを示していると考えられる。X線回折で得られたピークの詳細な解析により、この三元層間化合物が、組成式KC<sub>8</sub>H<sub>2</sub>で表される新規な化合物であることがわかった。

【0035】（実施例3）メカニカルアロイング法を用いて、黒鉛化炭素（MCMB25-28）とLiからなる水素ガス吸蔵物質を作製した。すなわち、アルゴン置換ドライボックス（露点：-80℃）中で、黒鉛化炭素とLiとをモル比で9：1の割合で秤量し、これをステンレス製ミルポットに入れた。次いで、遊星ボールミルで粉砕加速度10.7 Gで12時間ミリングした。

【0036】このポットを自動PTC特性測定装置（（株）鈴木商船製）に接続し、水素吸蔵量の測定を行った。その結果、室温、水素圧1.30 MPaの条件下で、0.81 wt%の吸蔵を確認できた。また、得られた水素吸蔵物について、Cu K $\alpha$ 線によるX線回折測定を行ったところ、ブロードな回折線が低角側に1つ観察されるだけで、LiH等のピークは観察されなかった。また、不活性ガス搬送加熱-熱伝導法による水素放出のピークは、LiHが1000℃であるのに対し、本実施例で得られた水素反応物は、250℃と840℃であった。

【0037】（実施例4）メカニカルアロイング法を用いて、黒鉛化炭素（MCMB25-28）とKからなる水素ガス吸蔵物質を作製した。すなわち、アルゴン置換ドライボックス（露点：-80℃）中で、黒鉛化炭素とKとをモル比で4：1の割合で秤量し、これをステンレス製ミルポットに入れた。次いで、遊星ボールミルで粉砕加速度10.7 Gで12時間ミリングした。

(5)

特開2002-28483

7

8

【0038】このポットを自動PCT特性測定装置（株）鈴木商船製）に接続し、水素吸蔵量の測定を行った。その結果、室温、水素圧1.30MPaの条件下で、0.81wt%の吸蔵を確認できた。また、得られた水素吸蔵物について、CuK $\alpha$ 線によるX線回折測定を行ったところ、ブロードな回折線が低角側に1つ観察されるだけで、KH等のピークは観察されなかった。また、不活性ガス搬送加熱-熱伝導法による水素放出のピークは、KHが540℃であるのに対し、本実施例で得られた水素吸蔵物は、400℃と640℃であった。

【0039】以上、本発明の実施の形態について詳細に説明したが、本発明は上記実施の形態に何ら限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しないで種々の改変が可能である。

【0040】例えば、上記実施例では、活性炭又は黒鉛化炭素に対して、単一のアルカリ金属を反応させた例について説明したが、活性炭又は黒鉛化炭素に対して、2種以上のアルカリ金属を反応させても良い。また、活性\*

\*炭等の非晶質材料と黒鉛との混合物を炭素材料として用い、これに対してアルカリ金属を反応させても良い。

【0041】

【発明の効果】本発明に係る水素ガス吸蔵物質は、非晶質炭素とアルカリ金属との反応物からなり、前記アルカリ金属に対する前記非晶質炭素のモル比が、1.3以上2.6以下であるので、室温付近において、多量の水素ガスを容易に貯蔵できるという効果がある。

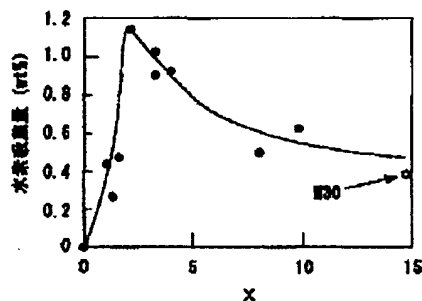
【0042】また、本発明の2番目は、黒鉛とアルカリ金属との反応物からなり、前記アルカリ金属に対する前記黒鉛のモル比が、2.7以上8未満であるので、室温付近において、多量の水素ガスを容易に貯蔵できるという効果がある。

【図面の簡単な説明】

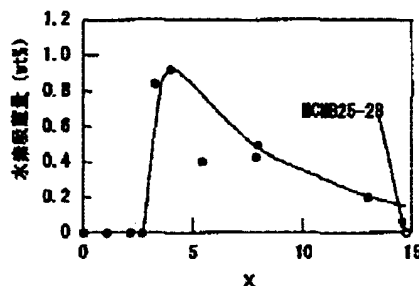
【図1】 カリウムに対する活性炭のモル比xと水素吸蔵量の関係を示す図である。

【図2】 カリウムに対する黒鉛化炭素のモル比xと水素吸蔵量の関係を示す図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 砥綿 真一

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

Fターム(参考) 4G040 AA46

4G046 AA08 CA04 CA06 CB03 CB08  
CC10 EB13 EC03 EC05 HB01  
HB07 HC03

4G066 AA02D AA04A AA04B AA05B  
AC06A AC07A AC08A CA38  
FA34 FA37